

EP 04/11894

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

12 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Martine PLANCHE".

Martine PLANCHE

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

## **REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 e P  
 **NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**  
à qui la correspondance doit être adressée

5 NOV 2003 69 INPI LYON		Réservé à l'INPI	
LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
0312957 - 5 NOV. 2003		Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 84545			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2. NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date
		<input type="checkbox"/>	Date
3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE			
4. DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date	N°
		Pays ou organisation Date	N°
		Pays ou organisation Date	N°
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5. DEMANDEUR (Cocher l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale	<input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		EMANUEL KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	343 State Street	
	Code postal et ville	14650-2201 ROCHESTER, New York 14650-2201	
	Pays	Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

## Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2



REMISSÉ EN	5 NOV 2003	Réervé à l'INPI
DATE	69 INPI LYON	
LIEU	0312957	
N° D'ENREGISTREMENT		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		HONORE	
Prénom		Anne-Claire	
Cabinet ou Société		KODAK INDUSTRIE	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 9121	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		03 85 99 71 43	
N° de télécopie (facultatif)		03 85 99 10 11	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR(S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		Anne-Claire HONORE - Mandataire 	
		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

## MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre.

5 La photographie numérique est en plein essor depuis quelques années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son imprimante, avec la meilleure qualité possible.

10 De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet continu et la goutte à la demande.

15 Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous pression ( $3.10^5$  Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que 20 l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent ensuite entre deux plaques déflectrices chargées de signe opposé et suivent alors 25 une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle. 30 L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand" DOD). Elle constitue la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés suivantes: une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, un aspect lisse et brillant. Cependant, compte tenu de la large gamme de compositions d'encre (à base de pigments ou à base de colorants), et le volume d'encre que le papier d'impression doit absorber, il est très difficile d'obtenir à la fois toutes ces propriétés recherchées.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées. Il est possible par exemple d'appliquer sur un support une couche de primaire d'accrochage, une couche absorbante, une couche de fixation de l'encre et une 5 couche protectrice ou une couche de surface pour assurer la brillance du matériau. La couche absorbante吸吮 la partie liquide de la composition d'encre aqueuse après création de l'image. L'élimination du liquide réduit le risque de migration de l'encre en surface. La couche de fixation de l'encre évite toute déperdition de l'encre dans les fibres de la base papier de manière à obtenir une bonne saturation 10 des couleurs tout en évitant un excès d'encre qui favoriserait l'augmentation de la taille des points d'impression et diminuerait la qualité de l'image. La couche absorbante et la couche de fixation peuvent constituer une seule couche réceptrice d'encre assurant les deux fonctions. La couche protectrice est conçue de manière à assurer une protection contre les empreintes digitales et les traces de pression des 15 rouleaux d'insertion des imprimantes. La couche réceptrice d'encre comprend habituellement un liant, un agent receveur et divers additifs. Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076 20 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du Ludox™ CL (silice colloïdale) commercialisé par Grace Corporation ou du Dispal™ (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. La demande de brevet européen EP-A-1 184 193 décrit un papier d'impression comprenant un support poreux en polyester 25 perméable à l'encre, et une couche réceptrice d'encre poreuse comprenant les receveurs inorganiques cités ci-dessus.

Cependant, les papiers d'impression comportant une couche réceptrice d'encre contenant de tels receveurs inorganiques peuvent présenter une mauvaise stabilité d'image au cours du temps qui se manifeste par une perte de 30 densité des couleurs.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de qualité photographique, de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs, il est nécessaire de proposer un nouveau matériau destiné à l'impression par jet d'encre présentant les propriétés telles que définies ci-dessus et plus particulièrement une bonne qualité d'image se traduisant par une densité optique élevée, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps ainsi qu'un aspect brillant.

Dans ce but, le nouveau matériau selon la présente invention, destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprend un support et au moins une couche réceptrice d'encre, et est caractérisé

en ce que ledit support comprend une couche de base en polyester et une couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre, ladite couche supérieure en polyester comprenant une phase continue de polyester ayant une vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes et une capacité d'absorption totale d'au moins  $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ ,

et en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3 ;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate ; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Dans toute la présente description, l'expression "fonction hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié" ou "précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié" désigne respectivement un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables. D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention présente une qualité d'image, une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés par rapport à des matériaux pour l'impression par jet d'encre existant sur le marché, quel que soit le type d'encre utilisé.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels :

les figures 1 et 2 représentent le pourcentage de perte de densité des couleurs pour des matériaux selon la présente invention exposés à l'ozone.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention comprend tout d'abord un support. Ce support comprend une couche de base en polyester et une couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre. Un tel support est décrit dans la demande de brevet européen EP-A-1 112 858. Le support utilisé dans la présente invention peut être facilement fabriqué sur les machines pour former des films en polyester disponibles sur le marché. Le support est de préférence préparé en une seule étape, la couche de base en polyester et la couche supérieure en polyester perméable à l'encre étant coextrudées, étirées et ainsi assemblées intimement durant la fabrication. Le procédé de fabrication en une seule étape conduit à une réduction des coûts de fabrication. Le support utilisé dans l'invention présente une

absorption rapide de l'encre ainsi qu'une capacité d'absorption élevée, qui permet une impression rapide et un temps de séchage court. Le support utilisé dans la présente invention a l'apparence et le toucher d'un papier, ce qui est recherché par le consommateur, est résistant à l'humidité et présente une résistance élevée au déchirement et à la déformation.

La couche de base en polyester fournit la rigidité au support utilisé dans l'invention ainsi que l'intégrité physique de la couche supérieure perméable poreuse coextrudée.

La couche de base en polyester est de préférence imperméable.

10 Dans un mode de réalisation préféré, la couche de base en polyester est en poly(éthylène téréphthalate) ou ses copolymères.

L'épaisseur de la couche de base est choisie de sorte que l'épaisseur totale du support est comprise entre 50 et 500 $\mu\text{m}$  en fonction de la rigidité recherchée du matériau. Cependant, l'épaisseur de la couche supérieure en polyester est ajustée à la capacité d'absorption totale du matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre. Une épaisseur d'au moins 28.0  $\mu\text{m}$  est nécessaire pour obtenir une capacité d'absorption totale de 14  $\text{cm}^3/\text{m}^2$ .

La couche supérieure en polyester perméable à l'encre comprend de préférence des pores qui sont interconnectés ou ouverts. Ce type de structure améliore la vitesse d'absorption de l'encre en permettant la mise en jeu des effets de capillarité. La couche supérieure en polyester comprend une matrice ou phase continue de polyester ayant une vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes. Le temps de séchage est mesuré en imprimant une ligne de couleur sur la couche supérieure avec une imprimante à jet d'encre HP 25 722 en utilisant une cartouche d'encre à base de colorant HP standard (HP # C1823A), avec un couchage de 14  $\text{cm}^3/\text{m}^2$  environ.

Le temps de séchage est mesuré en superposant une feuille de papier ordinaire sur la ligne imprimée immédiatement après l'impression et en pressant la feuille de papier avec un rouleau. Si une ligne imprimée est transférée sur la feuille de papier, la longueur L de la ligne transférée peut être utilisée pour

estimer le temps de séchage  $t_D$  en utilisant un vitesse de transport linéaire connue S de l'imprimante selon la formule

$$t_D = \frac{L}{S}$$

5 Selon un mode de réalisation préféré, la vitesse d'absorption de l'encre est telle que le temps de séchage mesuré est inférieure à 1 seconde.

L'épaisseur de la couche supérieure en polyester doit être telle qu'au moins 14.0 cm<sup>3</sup> d'encre sont absorbés par 1 m<sup>2</sup>. L'épaisseur réelle peut être déterminée en utilisant la formule  $t = 14.0/v$  où v est la fraction de volume poreux 10 définie comme étant le rapport de l'épaisseur poreuse moins l'épaisseur non poreuse sur l'épaisseur poreuse. L'épaisseur non poreuse est définie comme étant l'épaisseur dans laquelle on estime qu'il n'est pas apparu de pores.

Le polyester utilisé dans la couche supérieure doit avoir une température de transition vitreuse comprise entre 50°C et 150°C, de préférence 15 comprise entre 60°C et 100°C, doit être étirable et doit avoir une viscosité inhérente d'au moins 0.5 dl/g, de préférence entre 0.6 et 0.9 dl/g. Les polyesters appropriés comprennent ceux obtenus à partir d'acides dicarboxyliques aromatiques, aliphatiques, ou cycloaliphatiques, comprenant 4-20 atomes de carbone et de glycols aliphatiques ou alicycliques comprenant 2-24 atomes de carbone. Les exemples 20 d'acides dicarboxyliques appropriés comprennent les acides téraphthalique, isophthalique, phtalique, naphtalène-dicarboxylique, succinique, glutarique, adipique, azélaïque, sébacique, fumarique, maléique, itaconique, 1,4-cyclohexane-dicarboxylique, les sels de sodium des sulfonique isophtalique acides, et les 25 mélanges de ceux-ci. Les exemples de glycols appropriés comprennent l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, le 1,4-cyclohexane-dimethanol, le diéthylène glycol, d'autres polyéthylène glycols et les mélanges de ceux-ci. De tels polyesters sont bien connus de la technique et peuvent 30 être fabriqués selon les techniques connues par exemple celles décrites dans les brevets U.S. 2,465,319 et 2,901,466. Les polymères préférés pour la matrice ou la phase continue de la couche supérieure sont ceux qui présentent des unités de répétition provenant de l'acide téraphthalique ou de l'acide naphthalène-

dicarboxylique et d'au moins un glycol choisi parmi l'éthylène glycol, le 1,4-butanediol, et le 1,4-cyclohexanediméthanol. Le poly(éthylène téréphthalate), qui peut être modifié par de petites quantités d'autres monomères, est particulièrement préféré.

5 Les pores dans la couche supérieure en polyester perméable à l'encre peuvent être obtenus en utilisant des microbilles agissant comme des agents de porosité pendant la fabrication du support. De telles microbilles peuvent être des charges inorganiques ou des composés organiques polymérisables. La taille de particule des microbilles est comprise entre 0.01 et 50.0 µm, de préférence comprise entre 0.1 et 10 µm, de préférence entre 0.5 et 5 µm, pour améliorer la formation d'une surface poreuse pour l'encre mais lisse. On peut introduire entre 10 30 à 50% en volume de microbilles dans la trémie d'alimentation pour réaliser la couche supérieure en polyester perméable à l'encre, avant l'extrusion et la formation des microporosités. Les composés inorganiques appropriés pour la 15 formation de microbilles comprennent la silice, l'alumine, le carbonate de calcium et le sulfate de baryum. Les composés organiques appropriés pour la formation de microbilles comprennent les polystyrènes, les polyamines, les fluoropolymères, le poly(méthilméthacrylate), le poly(butyl acrylate), les polycarbonates, et les polyoléfines.

20 Un procédé de préparation du support utilisé dans la présente invention est décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 858.

Les microbilles de la couche supérieure sont au moins partiellement entourées par du vide formant les pores interconnectés ou ouverts de ladite couche. Le vide entourant les microbilles se forme lorsque la matrice ou phase continue est 25 étirée comme cela est expliqué dans la demande de brevet EP-A-1 112 858.

Le support peut être revêtu d'un papier laminé sur le côté de la couche de base de polyester non utilisé opposé à la couche supérieure en polyester. Dans ce cas la couche de base peut être mince, le papier fournissant la rigidité suffisante.

30 Dans un autre mode de réalisation, le support peut également comprendre une couche inférieure perméable, adjacente à la couche de base de

polyester du côté opposé à la couche supérieure de polyester perméable à l'encre. Cette couche inférieure peut être réalisée avec les mêmes composés que la couche supérieure perméable décrite ci-dessus.

Le matériau selon l'invention comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble. L'édit liant hydrosoluble peut être un polymère hydrophile tel que l'alcool polyvinyle, le poly(vinyl pyrrolidone), la gélatine, les éthers de cellulose, les poly(oxazolines), poly(vinylacétamides), poly(acétate de vinyl/vinyl alcool) partiellement hydrolysés, poly(acide acrylique), poly(acrylamide), les polyesters et polystyrènes sulfonés ou phosphatés, la caséine, zéine, albumine, chitine, dextrane, pectine, dérivés du collagène, agar-agar, guar, carragenane, tragacanthe, xanthane et autres. De préférence, on utilise de la gélatine ou l'alcool polyvinyle. La gélatine est celle utilisée traditionnellement dans le domaine photographique. Une telle gélatine est décrite dans Research Disclosure Septembre 1994, n°36544, part II A. *Research Disclosure* est une publication de Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ Grande-Bretagne. La gélatine peut être obtenue chez SKW et l'alcool polyvinyle chez Nippon Gohsei, ou chez Air Product sous le nom de Airvol® 130.

Selon la présente invention, la couche réceptrice d'encre comprend, comme agent receveur, au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3 ;

- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Selon un mode de réalisation, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié peut être formé *in situ* en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés. Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium non modifié contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate, et au moins un alcoxyde de silicium non modifié, tel que l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés.

De préférence, on utilise un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, et un alcoxyde de silicium non modifié. Dans la pratique, le mélange est effectué à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, en ajoutant l'alcoxyde de silicium, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool, au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 180 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, le précurseur ou un alcoxyde

mixte d'aluminium et de silicium non modifié est ensuite mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantageusement, la concentration en aluminium est comprise entre  $1,5 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre  $4,4 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium, de diéthylamine ou de triéthylamine, d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

L'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former ledit polymère d'aluminosilicate.

Ensuite, l'étape c) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions

résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a).

L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par séditions successives ou par diafiltration. Le polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration.

5 Dans un premier mode de mise en œuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente 10 invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en œuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, on 15 ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, 20 le polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en œuvre, le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite 25 étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, 30 suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut

également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de poudre. Un tel polymère d'aluminosilicate peut être caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale  $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  une bande large située à  $250 \pm 6\text{ cm}^{-1}$ , une bande large et intense située à  $359 \pm 6\text{ cm}^{-1}$ , un épaulement situé à  $407 \pm 7\text{ cm}^{-1}$ , et une bande large située à  $501 \pm 6\text{ cm}^{-1}$ , le spectre Raman étant réalisé sur le polymère d'aluminosilicate obtenu après l'étape b) et avant l'étape c) et lyophilisé.

La couche réceptrice d'encre comprend au moins 5% en poids, et de préférence entre 5 et 95% en poids, de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice d'encre à l'état sec.

La composition destinée à être appliquée sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau selon l'invention est réalisée en diluant le liant hydrosoluble dans de l'eau pour ajuster sa viscosité et faciliter son enduction. La composition se présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant tous les composants nécessaires. Lorsque le polymère d'aluminosilicate tel qu'obtenu ci-dessus est utilisé pour la préparation de la composition sous forme d'une poudre, cette poudre doit être très fine.

La composition peut comprendre également un surfactant pour améliorer ses propriétés d'enduction. La composition peut être appliquée sur le support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame d'air, au couteau, au rouleau, au rideau ou par trempage. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise approximativement entre 4 et 200  $\mu\text{m}$  à l'état humide. Il est possible de prévoir au dos du support revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'invention peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre

décrise ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus ou au-dessous de ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des absorbeurs de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants, etc.

La couche réceptrice d'encre utile dans la présente invention présente une épaisseur comprise généralement entre 0,5 µm et 50µm à l'état sec.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant un support polyester poreux et une telle couche réceptrice d'encre présente une qualité d'image, une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés. Il peut être utilisé pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées pour cette technologie. Ces encres sont des compositions liquides comprenant un solvant, des colorants ou des pigments, des humectants, etc. Le solvant peut être de l'eau uniquement ou un mélange d'eau avec d'autre solvants miscibles dans l'eau, tels que des alcools polyhydriques. Les colorants utilisés sont généralement directement solubles dans l'eau ou sont des colorants de type acide.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

### 1) Préparation du support

Un support comprenant 3 couches de polyester (une couche centrale imperméable, une couche inférieure et une couche supérieure perméables à l'encre) est préparé de la façon suivante:

Les composés utilisés sont:

- 1) une résine de poly(éthylène téraphthalate) (PET) (Indice de viscosité IV = 0.70 dl/g) pour la couche centrale
- 2) un mélange composite pour les couches inférieure et supérieure constitué de 29% en poids d'une résine de polyester amorphe, PETG 6763® (IV = 0.73 dl/g) (commercialisée par Eastman Chemical Company), 29% en poids d'une résine de

poly(éthylène téréphthalate) (PET) ( $T_g = 0.70 \text{ dl/g}$ ), et 42% en poids de particules de PMMA réticulées ayant une taille de  $1.7 \mu\text{m}$  environ.

Les particules de PMMA réticulées sont mélangées avec les résines PETG 6763® et PET par mélange dans une extrudeuse bis-vis contrerotative reliée à une filière de granulation. Le matériau extrudé est passé dans un bain d'eau et transformé en granulés.

Les deux résines en trois couches sont séchées à  $65^\circ\text{C}$  et alimentées par deux extrudeuses à vis de plastification dans une filière de coextrusion à multicanaux pour produire un écoulement fondu à trois couches qui est rapidement trempé sur un cylindre de trempe après sa sortie de la filière. En réglant les débits des extrudeuses, il est possible d'ajuster le rapport d'épaisseur des couches dans la feuille extrudée. Dans ce cas, le rapport d'épaisseur des trois couches est ajusté à 1:6:1, l'épaisseur des deux couches extérieures étant de  $250 \mu\text{m}$  environ. La feuille extrudée est une première fois orientée dans le sens machine par un étirement selon un rapport de 3.3 et à une température de  $110^\circ\text{C}$ .

Le support orienté est ensuite étiré dans le sens transversal dans une section d'étirage selon un rapport de 3.3 et à une température de  $100^\circ\text{C}$ . Dans cet exemple, on n'applique pas de thermofixation. L'épaisseur totale finale du film est de  $200 \mu\text{m}$ , les couches perméables inférieure et supérieure ayant chacune une épaisseur de  $50 \mu\text{m}$ , et les couches du support étant intimement liées. L'étirement des couches hétérogènes inférieure et supérieure crée des micropores interconnectés autour des billes dures de PMMA réticulé, rendant ainsi les couches opaques (blanches), très poreuses et perméables. La couche centrale en PET est imperméable et a gardé sa clarté naturelle.

25

## 2) Préparation de différents aluminosilicates

### Synthèse n° 1

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 3.04 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , puis 1.68 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de

préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 60 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention, on ajoute au précurseur 7 moles de NaOH 2M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape 5 b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 18 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé de préparation, on rajoute 2.12 moles de NaOH 2M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à  $2.9 \times 10^{-2}$  mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le 10 polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé de préparation consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par séditions successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 15 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention sous forme de poudre. Pour son utilisation dans la composition qui va constituer la 20 couche réceptrice d'encre, la poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et éventuellement d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

### Synthèse n° 2

25 A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 120 30 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation, on ajoute au précurseur 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. Le milieu réactionnel se

trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. Puis, selon l'étape d) du procédé utilisé dans la présente invention, on rajoute 3,09 moles de NaOH 3M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à  $4,4 \times 10^{-2}$  mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé de préparation consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention sous forme de poudre. Pour son utilisation dans la composition qui va constituer la couche réceptrice d'encre, la poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et éventuellement d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

### 20 Synthèse n° 3

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 90 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate, on ajoute au précurseur 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. La concentration en aluminium est égale à  $4,4 \times 10^{-2}$  mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,31. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 48 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur

le lit de billes de verre. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) du procédé de préparation consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m<sup>2</sup>) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention.

10      **Synthèse 4**

On reproduit le mode opératoire de la synthèse n° 2, excepté le fait que l'étape c) du procédé de préparation consiste à ajouter 165 g de HCl 37% préalablement dilué 10 fois, et à agiter 150 minutes pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate que l'on laisse reposer. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m<sup>2</sup>) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 2% en poids d'aluminium. A 2 kg de ce gel, on ajoute 115 g de HCl à 37% puis l'on distille 317g d'eau soit 15% de la masse de 15      gel engagée. On obtient un gel qui est ensuite lyophilisé jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la 20      présente invention sous forme de poudre (230 g).

25      3) Exemples de matériaux destinés à l'impression par jet d'encre avec des encres à base de colorants

a)Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par couchage

30      On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinyle (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée et comme agent receveur le polymère d'aluminosilicate préparé selon la synthèse n° 2.

La composition est obtenue en mélangeant :

alcool polyvinyle à 9%: 18 parts  
 agent receveur (matière sèche): 13,5 parts  
 eau: 68,5 parts

5 L'alcool polyvinyle est ajouté à l'eau sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé à 100°C et agité pendant au moins 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution claire. Cette solution est refroidie à température ambiante et ajoutée au polymère d'aluminosilicate sous agitation. Le complément d'eau est ajouté puis le mélange est placé dans une bouteille comprenant 4 billes de verre de 10 mm de diamètre et agité avec un agitateur à rouleau pendant 12 heures.

10

b) Préparation par couchage des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on place sur un enducteur le support obtenu au paragraphe 1 maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 3a) au moyen d'une raclette selon différentes épaisseurs. Puis, on laisse sécher pendant 1 nuit à l'air ambiant (21°C).

15 Les matériaux obtenus correspondent aux exemples indiqués dans le tableau I ci-dessous en précisant l'épaisseur de la couche réceptrice d'encre humide

Tableau I

Matériau	Epaisseur humide ( $\mu\text{m}$ )
Ex 1 (comp.)	0
Ex 2 (inv.)	4
Ex 3 (inv.)	6
Ex 4 (inv.)	12
Ex 5 (inv.)	125

c) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par trempage

25

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinyle (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée et comme agent receveur le polymère d'aluminosilicate préparé selon la synthèse n° 4. On utilise également un agent tensioactif Glycidol surfactant 10G (CAS 68072-38-8) dilué à 10% commercialisé par Arch Chemicals, Inc.

La composition est obtenue en mélangeant:

alcool polyvinyle à 9%: 13 parts  
agent receveur (matière sèche): 10 parts  
Glycidol surfactant 10G: 0,1 parts  
10 eau: 76,9 parts

d) Préparation par trempage d'un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on utilise une bande du support obtenu au paragraphe 1 de dimensions 8x4 cm que l'on trempe pendant 10 secondes dans la composition telle que préparée selon le paragraphe 3c). Puis la bande est séchée à température ambiante pendant 1 nuit (21°C).

Le matériau selon l'invention ainsi obtenu correspond à l'exemple 6.

20 e) Evaluation de la tenue des couleurs au cours du temps

Pour évaluer la tenue des couleurs au cours du temps, on réalise pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone. Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée. Les mires sont analysées au moyen d'un spectrophotomètre GretagMacbeth™ Spectrolino qui mesure l'intensité des différentes couleurs. Puis les matériaux sont placés au noir dans une pièce à atmosphère contrôlée en ozone (60 ppb) pendant 3 semaines. Chaque semaine, on suit à l'aide du spectrophotomètre l'éventuelle dégradation de la densité des couleurs.

La figure 1 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale égale à 0,5 pour les quatre couleurs de la mire au bout de 3 semaines pour les exemples 1 à 5. Les lettres K, C, M, Y représentent respectivement les couleurs noire, cyan, magenta et jaune.

5 La figure 2 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximum pour les quatre couleurs de la mire au bout de 3 semaines pour les exemples 1 et 6.

10 On remarque que les matériaux selon l'invention présentent une bonne tenue des couleurs dans le temps par rapport au matériau ne comprenant pas de polymère d'aluminosilicate comme agents receveurs. En particulier, la couleur magenta est beaucoup moins dégradée dans le cas des matériaux selon l'invention obtenus par couchage. La tenue des couleurs est particulièrement améliorée pour le matériau selon l'invention obtenu par trempage.

#### 15 f) Mesure de la brillance

On mesure la brillance pour différents matériaux obtenus à l'aide d'un appareil Picogloss 560 (géométrie de 60°) commercialisé par Erichsen. Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous:

Tableau II

Matériau	Brillance (%)
Ex 1 (comp.)	4
Ex 5 (inv.)	60
Ex 6 (inv.)	10

20 Les résultats du tableau II montrent que les matériaux selon la présente invention sont plus brillants que le support seul. En particulier, les matériaux selon l'invention obtenus par couchage permettent d'obtenir un aspect brillant, recherché pour reproduire l'aspect brillant des photographies développées par un procédé argentique traditionnel.

4) Exemples de matériaux destinés à l'impression par jet d'encre avec des encres à base de pigments

a) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par couchage

5 On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinyle (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 10% dans de l'eau osmosée et comme agents receveurs le polymère d'aluminosilicate préparé selon les synthèses n° 1 et 3, ainsi qu'une dispersion aqueuse de silice colloïdale (Ondeal Nalco® 2329 commercialisé par Nalco Chemical Corporation, dispersion à 40%),  
10 et une dispersion aqueuse d'alumine pyrogénée (CAB-O-SPERSE® PG003 commercialisé par Cabot Corporation, dispersion à 40%). On utilise également dans certaines compositions comme agent tensioactif le Glycidol surfactant 10G.

Les différentes compositions sont obtenues en mélangeant:

15 Composition 1:

Polymère d'aluminosilicate, synthèse n°1 (matière sèche): 13,5 parts  
alcool polyvinyle à 10%: 1,6 parts  
eau: 84,9 parts

20 Composition 2:

Polymère d'aluminosilicate, synthèse n°3 (à 19,6 %): 51 parts  
alcool polyvinyle à 10%: 14,4 parts  
Glycidol surfactant 10G à 10%: 1 part  
eau: 33,6 parts

25

Composition 3:

Silice colloïdale (solution à 40%): 26,7 parts  
alcool polyvinyle à 10%: 3,3 parts  
eau: 70 parts

30

## Composition 4

Alumine pyrogénée (solution à 40%): 26,7 parts

alcool polyvinylique à 10%: 3,3 parts

eau: 70 parts

5

L'alcool polyvinylique est ajouté sous agitation à l'eau pendant 20 minutes. Le mélange est ensuite chauffé à 90°C et agité jusqu'à l'obtention d'une solution claire. Cette solution est refroidie à température ambiante et l'agent receveur est ajouté à la solution sous agitation.

10

b) Préparation par couchage des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on place sur un enducteur le support obtenu au paragraphe 1 maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 4a) de manière à obtenir une épaisseur sèche de 2 µm environ. Puis, on laisse sécher 24 heures à l'air ambiant (21°C).

Les matériaux obtenus correspondent aux exemples indiqués dans le tableau III ci-dessous en précisant la composition de la couche réceptrice d'encre:

Tableau III

Matériau	Composition de la couche réceptrice d'encre
Ex 7 (inv.)	Composition 1
Ex 8 (inv.)	Composition 2
Ex 9 (comp.)	Composition 3
Ex 10 (comp.)	Composition 4
Ex 11 (comp.)	Support polyester poreux seul

c) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par trempage

On utilise la composition 2 telle que préparée au paragraphe 4a).

d) Préparation par trempage d'un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre

5 Pour cela, on utilise une bande du support obtenu au paragraphe 1 de dimensions 22x28 cm, que l'on trempe pendant 1 minute dans la composition 2 telle que préparée selon le paragraphe 4a). Puis la bande est séchée à température ambiante pendant 24 heures (21°C).

Le matériau selon l'invention ainsi obtenu correspond à l'exemple  
10 12.

e) Evaluation de la densité

Le support polyester poreux utilisé dans la présente invention présente de nombreux avantages pour les impressions par jet d'encre, notamment 15 une capacité élevée d'absorption de l'encre, une résistance au cloquage et une bonne durabilité. Cependant, à cause de la taille des pores relativement importante (supérieure à 1 µm), l'encre peut pénétrer profondément dans le support entraînant une perte de densité imprimée. Les encres à base de pigments offrant une meilleure stabilité à la lumière que les encres à base de colorants, il est important 20 d'obtenir un matériau pour l'impression par jet d'encre à base de pigments qui présente de bonnes densités et une bonne qualité d'image.

Pour mesurer la densité imprimée, on imprime sur chaque matériau correspondant aux exemples 7 à 12, des mires composées de quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante grands formats Mutoh Falcon 25 (Kodak 3038) et les encres à base de pigments associées Epson 9500, avec les cartouches Noir T474, Jaune T475, Magenta T476 et Cyan T477 (100%). Les mires comprennent 100% des couleurs cyan, magenta, jaune et noire. Les mires sont analysées au moyen d'un densitomètre X-Rite Modèle 820. Les résultats sont indiqués dans le tableau IV ci-dessous.

f) Evaluation de la qualité d'image

On imprime des mires telles qu'au paragraphe e) en utilisant également des pastilles adjacentes de vert (200%) et de jaune (100%) afin de mesurer la migration entre les couleurs. La migration de l'encre est une indication de la qualité d'image. En général, plus la migration est élevée, plus la qualité de l'image diminue. Une loupe grossissante (7X) avec graduation est utilisée pour mesurer la pénétration maximum de l'encre verte dans la pastille jaune adjacente. Aucune migration (bonne qualité d'image) correspond à une distance de pénétration de 0 µm. Une distance de pénétration supérieure à 500 µm signifie une mauvaise qualité d'image. Les résultats sont indiqués dans le tableau IV ci-dessous:

Tableau IV

Matériau	Densité cyan	Densité magenta	Densité jaune	Distance de pénétration vert/jaune (µm)
Ex 7 (inv.)	1.10	1.27	1.20	95
Ex 8 (inv.)	1.09	1.25	0.8	
Ex 9 (comp.)	0.88	0.90	0.85	1270
Ex 10 (comp.)	1.06	0.97	0.93	2794
Ex 11 (comp.)	0.64	0.73	0.76	127
Ex 12 (inv.)	1.29	1.30	1.10	

Les résultats du tableau IV montrent que les matériaux selon la présente invention permettent d'obtenir des densités plus élevées et une migration d'encre réduite par rapport aux matériaux comparatifs. La couche réceptrice d'encre comprenant le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention permet de retenir les pigments à la surface du matériau et empêche leur pénétration dans le support polyester poreux. Les matériaux selon l'invention permettent donc d'obtenir une meilleure qualité d'image pour des impressions par jet d'encre à base de pigments.

## REVENDICATIONS

1 - Matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre, caractérisé en ce que ledit support comprend une couche de base en polyester et une couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre, ladite couche supérieure en polyester comprenant une phase continue de polyester ayant une vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes et une capacité d'absorption totale d'au moins  $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ , et en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un liant hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcali de l'étape a) pour préparer le polymère d'aluminosilicate est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium, ou de lithium, la diéthylamine et la triéthylamine.

- 3 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate est maintenue entre  $1,5 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l.
- 5      4 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate est maintenue entre  $4,4 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l.
- 10     5 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate est sensiblement égal à 2,3.
- 15     6 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate est sensiblement égal à 3.
- 20     7 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate comprend, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape d), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a).
- 25     8 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.
- 30

9 - Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

5

10 - Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.

10 11 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins 5% en poids de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice sèche.

15 12 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble est la gélatine ou l'alcool polyvinyle.

13 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche de base en polyester comprend du poly(éthylène téréphthalate).

20 14 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite phase continue de polyester de ladite couche supérieure en polyester comprend du poly(éthylène téréphthalate), du poly(éthylène-1,4-cyclohexylènediméthylène téréphthalate), ou un mélange de ceux-ci.

25 15 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche supérieure en polyester poreuse comprend au moins un agent de porosité présent dans une quantité comprise entre 30% et 50% en volume de ladite couche supérieure.

30 16 - Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit agent de porosité est choisi parmi le groupe comprenant les fluoropolymères, la silice,

l'alumine, le sulfate de baryum, le carbonate de calcium, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), les polycarbonates, et les polyoléfines.

17 - Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit agent de  
5 porosité a une taille comprise entre 0.1 et 10.0 µm.

18 - Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que la couche supérieure  
de polyester perméable à l'encre comprend des pores interconnectés.

1/2

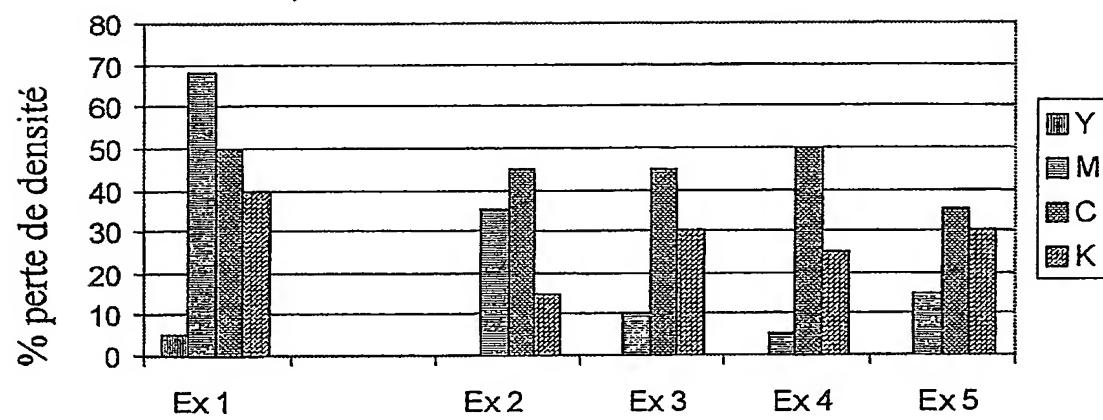


FIG. 1

2/2

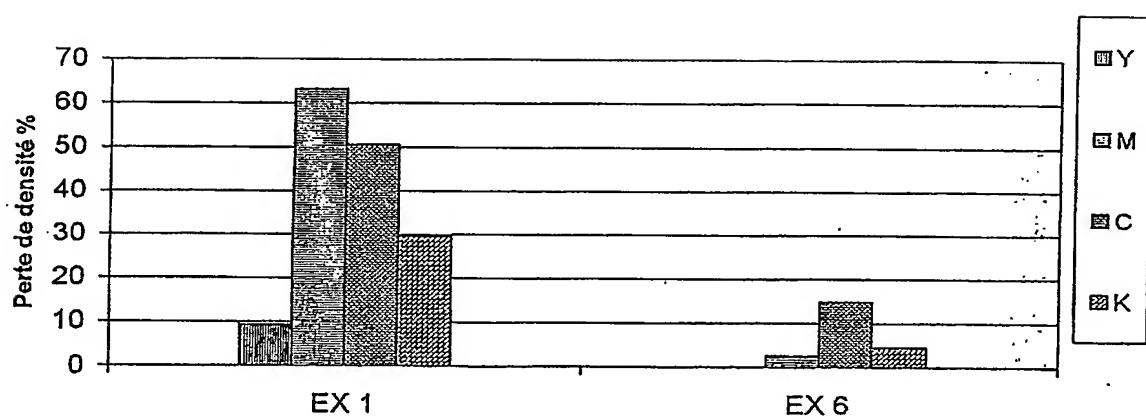


FIG. 2



## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235°03

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 O W / 270601



Vos références pour ce dossier (facultatif)	84545
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0312557

## TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

## LE(S) DEMANDEUR(S) :

EMASTMAN KODAK COMPANY

## DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<b>1</b> Nom	FRIOUR	
Prénoms	Gérard, Amédé, Désiré	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 0 2 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)	KODAK INDUSTRIE	
<b>2</b> Nom	EMONOT	
Prénoms	Jérôme	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 0 2 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)	KODAK INDUSTRIE	
<b>3</b> Nom	PONCELET	
Prénoms	Olivier, Jean, Christian	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 0 2 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)	KODAK INDUSTRIE	

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

## DATE ET SIGNATURE(S)

## DU (DES) DEMANDEUR(S)

## OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Chalon, le 4 novembre 2003  
Anne-Claire HONORE - Mandataire

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Le dépôt de ce document est effectué par la poste. Il est recommandé de faire une copie pour votre sécurité.

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*03

### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2... / 2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

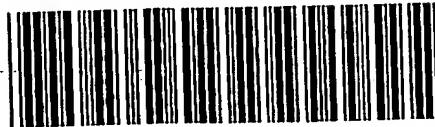
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601



Vos références pour ce dossier (facultatif)	84545														
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0312957														
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)															
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE															
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>															
EASTMAN KODAK COMPANY															
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>															
<table border="1"> <tr> <td><b>1</b></td> <td>Nom</td> <td>CAMPBELL</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Bruce, Crinean</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>Patent Department 343 State Street</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>_____ ROCHESTER, New York 14650-2201 Etats-Unis d'Amérique</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td>EASTMAN KODAK COMPANY</td> </tr> </table>		<b>1</b>	Nom	CAMPBELL	Prénoms		Bruce, Crinean	Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street	Code postal et ville	_____ ROCHESTER, New York 14650-2201 Etats-Unis d'Amérique	Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY
<b>1</b>	Nom	CAMPBELL													
Prénoms		Bruce, Crinean													
Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street													
	Code postal et ville	_____ ROCHESTER, New York 14650-2201 Etats-Unis d'Amérique													
Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY													
<table border="1"> <tr> <td><b>2</b></td> <td>Nom</td> <td>LANEY</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Thomas, Miles</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>Patent Department 343 State Street</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>_____ ROCHESTER, New York 14650-2201, Etats-Unis d'Amérique</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td>EASTMAN KODAK COMPANY</td> </tr> </table>		<b>2</b>	Nom	LANEY	Prénoms		Thomas, Miles	Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street	Code postal et ville	_____ ROCHESTER, New York 14650-2201, Etats-Unis d'Amérique	Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY
<b>2</b>	Nom	LANEY													
Prénoms		Thomas, Miles													
Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street													
	Code postal et ville	_____ ROCHESTER, New York 14650-2201, Etats-Unis d'Amérique													
Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY													
<table border="1"> <tr> <td><b>3</b></td> <td>Nom</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td></td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>_____</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td></td> </tr> </table>		<b>3</b>	Nom		Prénoms			Adresse	Rue		Code postal et ville	_____	Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom														
Prénoms															
Adresse	Rue														
	Code postal et ville	_____													
Société d'appartenance (facultatif)															
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.															
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>															
Chalon, le 4 novembre 2003 Anne-Claire HONORE - Mandataire															

PCT/EP2004/011894



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAYSCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**